

3. Жаров, А. В. Патологическая физиология и патологическая анатомия животных / под ред. А. В. Жаров; рец.: В. Н. Денисенко, С. Б. Селезнев. – СПб.: Лань, 2014 -415 с.

4. Йин, С. Полный справочник по ветеринарной медицине мелких домашних животных / С. Йин. – М.: Аквариум-Принт, 2014 – 1017 с.

5. Ленченко, Е. М. Цитология, гистология и эмбриология / Е. М. Ленченко. — 2-е изд., испр. и доп. — М.: Издательство Юрайт, 2017 – 366 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМЕ Sm-Ca-Fe-O

Старцева А.А., Галайда А.П.

Уральский федеральный университет г. Екатеринбург, Россия

startseva1011@ya.ru

Аннотация. В работе изучены фазовые равновесия и свойства индивидуальных фаз в системе Sm-Ca-Fe-O при 1100°C на воздухе. Определены области гомогенности твердых растворов: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y=1.1$). Для всех однофазных составов рассчитаны параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Изучена относительная кислородная нестехиометрия сложного оксида $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ в интервале 25-1100°C.

Ключевые слова: фазовые равновесия, комплексные оксиды, перовскит, кристаллическая структура, кислородная нестехиометрия

PHASE EQUILIBRIA AND PROPERTIES OF THE INDIVIDUAL PHASES IN THE Sm-Ca-Fe-O SYSTEM

Startseva A., Galaida A.

Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

Abstract. Phase equilibria and properties of individual phases in the Sm-Ca-Fe-O system were systematically studied at 1100°C in air. Areas of homogeneity solid solutions: $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y=1.1$) are determined. Parameters of elementary cells and the coordinates of atoms are calculated for all

single-phase compositions. Relative oxygen nonstoichiometry of $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ were measured within the temperature range of 25–1100°C

Key words: phase equilibria, complex oxides, perovskite, crystal structure, oxygen nonstoichiometry.

Кристаллическая структура бинарных оксидов в системе Sm-Ca-Fe-O

Изучение фазовых равновесий в квазитройной системе Sm-Ca-Fe-O проводили при 1100°C на воздухе. В системе Sm-Fe-O при 1100°C на воздухе подтверждено образование двух бинарных соединений $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ и $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Сложный оксид $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ был получен по стандартной глицерин-нитратной технологии. Феррит самария имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: $a=5.400 \text{ \AA}$, $b=5.593 \text{ \AA}$, $c=7.708 \text{ \AA}$ (пр.гр. $Pbnm$). На рисунке 1 представлена рентгенограмма $\text{SmFeO}_{3-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда, а также проекция элементарной ячейки вдоль направления [010].

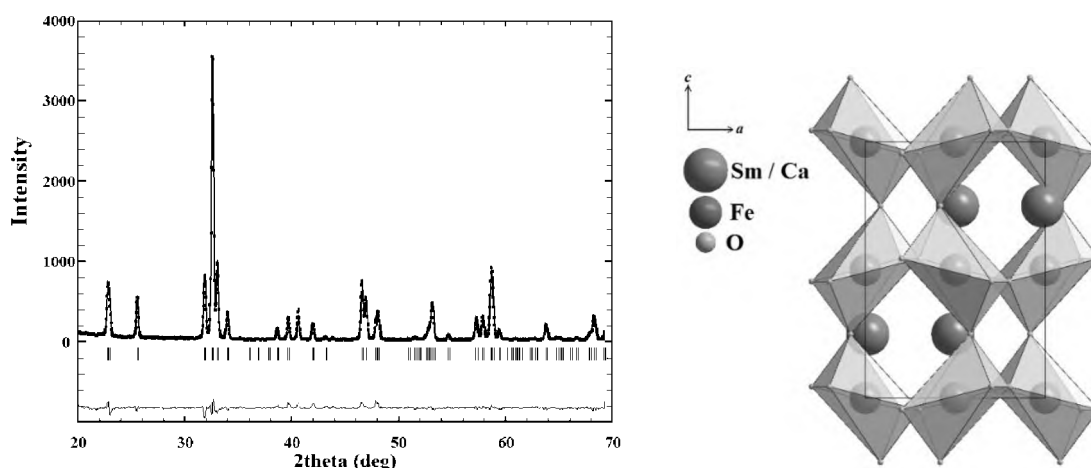


Рисунок 1 – а) Рентгеновские данные для $\text{SmFeO}_{3-\delta}$, б) Проекция элементарной ячейки $\text{SmFeO}_{3-\delta}$ вдоль направления [010]

Однофазный оксид со структурой феррограната был получен по глицерин-нитратной технологии. Кристаллическая структура полученного оксида была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр.гр. $Ia3d$) с параметром $a=12.526 \text{ \AA}$.

В системе Ca-Fe-O в исследуемых условиях подтверждено существование двух соединений: ферритов кальция CaFe_2O_4 и $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Характеристики элементарных ячеек полученных сложных оксидов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Кристаллографические данные элементарных ячеек сложных оксидов, существующих в системе Ca-Fe-O ($T=1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2)=0.21 \text{ атм}$)

Состав	Пр. гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
CaFe_2O_4	$Pbnm$	10.693(1)	9.222(1)	3.018(1)
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	$Pcmn$	5.593(1)	14.771(1)	5.423(1)

Фазовые равновесия в бинарной системе Sm-Ca-O подробно рассмотрены в работе [1], поэтому дополнительные исследования не проводились.

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Для установления возможности образования замещенных ферритов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ были синтезированы образцы с $x=0.1-0.5$ с шагом 0.1.

Согласно рентгенографическим данным, область существования твёрдых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ находится в интервале составов $0 \leq x \leq 0.3$. Дифрактограммы образцов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$), подобно незамещенному ферриту $\text{SmFeO}_{3-\delta}$, удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы $Pbnm$. Для всех однофазных образцов рассчитаны параметры и объёмы элементарных ячеек, а также координаты атомов (см. таблицу 2).

Таблица 2 – Параметры элементарной ячейки и координаты атомов твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ (пр.гр. $Pbnm$): Sm/Ca – ($x, y, 0.25$); Fe – ($0.5, 0, 0$); O1 – ($x, y, 0.25$); O2 – (x, y, z) ($T=1100^\circ\text{C}$, $p(\text{O}_2)=0.21$ атм)

x		0	0.1	0.2	0.3
$a, \text{\AA}$		5.401	5.399	5.398	5.399
$b, \text{\AA}$		5.591	5.567	5.552	5.544
$c, \text{\AA}$		7.710	7.696	7.689	7.686
$V, \text{\AA}^3$		232.80	231.34	230.45	230.08
$R_{Br}, \%$		5.51	5.09	5.53	4.79
$R_f, \%$		8.98	9.36	8.44	9.53
x	Sm	0.0131	0.00994	0.0089	0.0085
y		-0.0557	-0.0526	-0.0510	-0.0503
x	O1	-0.0837	-0.0853	-0.0832	-0.0637
y		0.5260	0.5264	0.5209	0.5130
x	O2	-0.2008	-0.2121	-0.2082	-0.2043
y		0.2237	0.2271	0.2184	0.2054
z		0.0458	0.0460	0.0424	0.0530

Концентрационные зависимости параметров и объема элементарных ячеек твёрдых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ приведены на рисунке 3. Уменьшение

параметров элементарной ячейки связано с ростом средней степени окисления железа при увеличении концентрации кальция в образцах (см. таблицу 3).

Таблица 3 – Значения ионных радиусов металлов [2]

Ион	Sm ³⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Fe ⁴⁺
КЧ	12	12	6	6
$r, \text{\AA}$	1.24	1.34	0.645	0.585

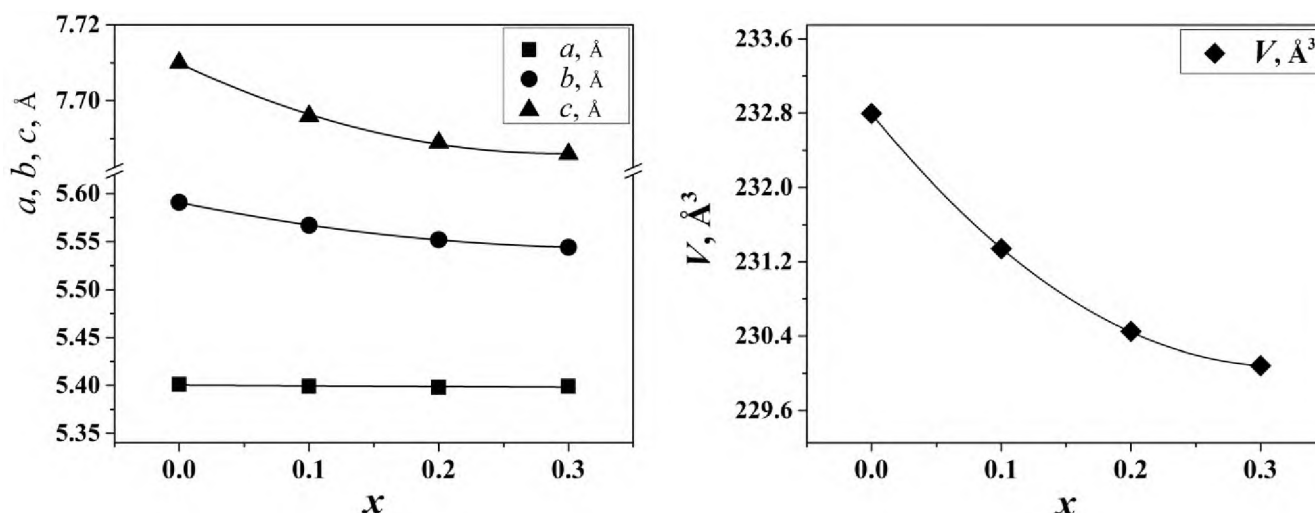


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости параметров и объемов элементарных ячеек $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$

Образцы, находящиеся за пределами области гомогенности ($x > 0.3$), содержат в равновесии граничный твердый раствор состава $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ и феррит $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$.

Исследования относительной кислородной нестехиометрии сложного оксида $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$ как функции температуры в интервале 25-1100 $^{\circ}\text{C}$ показали, что содержание кислорода в данном соединении практически постоянно во всем изученном интервале температур (см. рисунок 4).

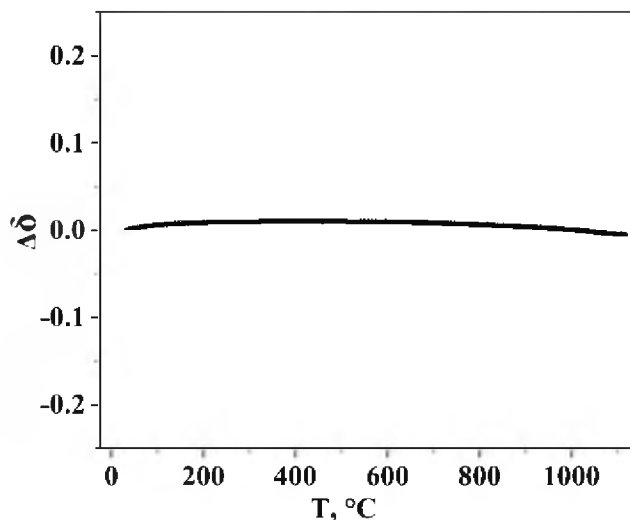


Рисунок 4 – Относительная кислородная нестехиометрия сложного оксида $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$

Кристаллическая структура твердых растворов $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$

В литературе существует информация об образовании твердых растворов на основе соединений A_2BO_4 , где $\text{A}=\text{Sm}, \text{Sr}$; $\text{B}=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$. Согласно результатам РФА, в ряду $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ при 1100°C на воздухе образуется единственный сложный оксид при $y=1.1$. Рентгенограмма сложного оксида $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ удовлетворительно описывается в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Bmab$). Структурные параметры для образца приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Кристаллографические данные для сложного оксида $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$ ($R_{Br}=6.31\%$, $R_f=6.22\%$)

Пр.гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
$Bmab$	5.386	5.448	12.030
Позиция	x	y	z
Sm/Ca	0.0000	-0.0123	0.3565
Fe	0.0000	0.0000	0.0000
O1	0.2500	0.2500	-0.0190
O2	0.0000	0.0474	0.73500

На рисунке 5 представлена модель кристаллической структуры, построенная при помощи программного пакета Diamond 3.2, а также рентгенограмма оксида образца $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

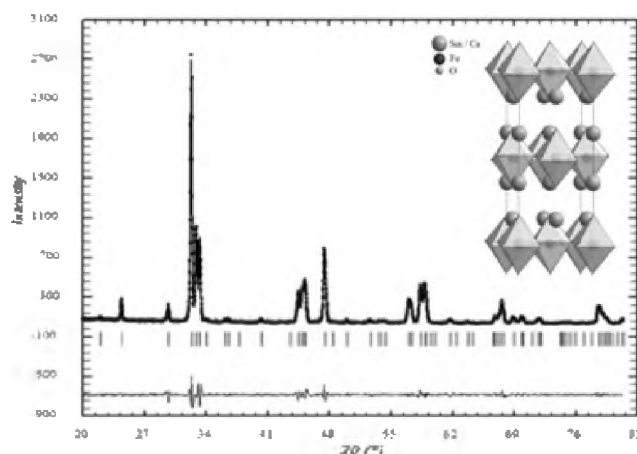


Рисунок 5 - Рентгенограмма $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y=1.1$), обработанная по методу Ритвелда; на вставке – модель элементарной ячейки образца

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1 Определены границы существования твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) и $\text{Sm}_{2-y}\text{Ca}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ ($y=1.1$) при 1100°C на воздухе. Для всех однофазных составов рассчитаны параметры элементарных ячеек и координаты атомов.

2 Построены зависимости параметров элементарных ячеек твёрдых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) от состава. Установлено, что при увеличении степени замещения самария параметры и объем элементарных ячеек, уменьшаются, что вызвано изменением валентного состояния железа;

3 Изучена относительная кислородная нестехиометрия сложного оксида $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$. Показано, что содержание кислорода в данном соединении практически не зависит от температуры в интервале $25-1100^\circ\text{C}$.

Список литературы

1. Galayda A. P., Volkova N. E., Gavrilova L. Ya. [et al.]. Phase equilibria, structure and properties of intermediate phases in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ and $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-CaO-CoO}$ systems // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 718. – P. 288–297.
2. Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallographica. – 1976. – V. 32. – P. 751–767.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛИЗАТОРА «УНИКОНС – ДЕЛЬТА» В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПИВА

Чулкова Ю. Н., Степанов А.В.

Уральский государственный аграрный университет г. Екатеринбург, Россия

rector.urgau@vandex.ru

Аннотация. Представлен способ повышения биологической стойкости «живого» пива «Жигулёвское» с использованием стабилизатора «Униконс – Дельта». Показаны данные результаты по применению использования стабилизатора «Униконс – Дельта» для увеличения срока годности с целью сохранить высокое качество и безопасность товара, что позволит расширить географию продаж и сократит расходы по возврату просроченной продукции.

В ходе проведенных исследований было установлено, что использование стабилизатора в дозировке 10 мл на 1 литр готовой продукции не выявило